

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-328631

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int.Cl. C09C 3/12  
C08K 3/34  
C08K 9/06  
C08L 21/00  
C09C 1/28

(21)Application number : 09-053746 (71)Applicant : DEGUSSA AG  
(22)Date of filing : 10.03.1997 (72)Inventor : BARTHEL THOMAS  
GOERL UDO  
PARKHOUSE ALAN  
EICHENAUER KURT

(30)Priority

Priority number : 96 19609619 Priority date : 12.03.1996 Priority country : DE

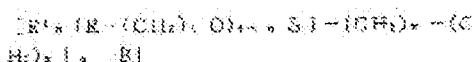
(54) GRANULE HAVING SILICATE FILLER MODIFIED WITH ORGANOSILICON COMPOUND AS BASE, GENERATING LOW DUST AND HAVING GOOD DISPERSING ABILITY, ITS PRODUCTION AND RUBBER MIXTURE CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the granules having high preservation stability and a low dust content, excellent in compatibility with rubber mixture by using a precipitated silicate filler modified with an organic silicon compound as a base.

SOLUTION: The objective granules are produced by precipitation and using silicate filler modified with an organic silicon compound expressed by formula I [B is SCN, SH, Cl or NH<sub>2</sub> when (q) is 2, or Sx when (q)=2; R and R<sub>1</sub> are each a 1-4C alkyl; R is an additional H; (n) is 0, 1 or 2; (y) is 0-19; (z) and (i) are each 1; (x) is 2-8 and the reaction rate of an alkoxy group is given by an integration ratio of signals obtained by using a <sup>13</sup>C-NMR spectrometer and expressed by formula II] as a base.

This production of the subject granules is to prepare an aqueous suspension of the silicate filler having pH1-5, spray or inject from a nozzle the suspension and one or more of compounds of formula I with air into a fluidized bed, take out wet granules modified with the organic silicon compound and having a predetermined granule size, dry the granules, separate a fine part of the granules, feed back the granules into the fluidized bed and adjust to pH6-7.5.



$$2 \leq x \leq \frac{(CH_3)}{(CH_2)_x} \leq 4.4 \text{ (} \alpha = 2 \text{ の場合)} \text{ , } 0.15 \leq \alpha \leq 1.0 \text{ (場合)}$$

$$2 \leq x \leq \frac{3 - (CH_3)_1}{(CH_2)_x} \leq 4.4 \text{ (} \alpha = 2 \text{ の場合)} \text{ , } 0.15 \leq \alpha \leq 1.0 \text{ (場合)}$$

I

II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328631

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C	3/12		C 0 9 C	3/12
C 0 8 K	3/34		C 0 8 K	3/34
	9/06			9/06
C 0 8 L	21/00		C 0 8 L	21/00
C 0 9 C	1/28		C 0 9 C	1/28
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)				

(21) 出願番号	特開平9-53746	(71) 出願人	590002378 デグッサ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ワイスフラウエンシュラーセ 9
(22) 出願日	平成9年(1997)3月18日	(72) 発明者	トーマス パルテル ドイツ連邦共和国 ハーナウ グリューナ ウシュトラッセ 19
(31) 優先権主張番号	1 9 6 0 9 6 1 9 . 7	(72) 発明者	ウード ゲルル ドイツ連邦共和国 ボルンハイム ヘルダ ーシュトラッセ 38
(32) 優先日	1996年3月12日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機珪素化合物で変性された珪酸塩充填剤をベースとする低ダストで、良好な分散性の顆粒及びその製法及びこれを含有するゴム混合物

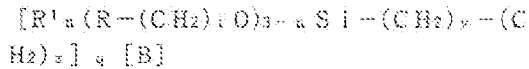
(57) 【要約】

【課題】 低ダストで良好な分散性の顆粒、その製法及び加硫可能なゴム混合物中におけるその顆粒の使用。

【解決手段】 この顆粒は、珪酸塩充填剤をベースとする顆粒であって、有機珪素化合物で変性された表面を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沈澱により製造され、そして一般式：



【式中、

B：-SCN、-SH、-Cl、-NH<sub>2</sub> (q=1の場合) 又は -Sx- (q=2の場合)、

R及びR<sup>1</sup>：C-原子数1～4のアルキル基、ここで、すべてのR及びR<sup>1</sup>は各々の場合、同一又は異なる意味を有することができる、

\*10

$$R = H: \frac{(CH_2)_1}{(CH_2)_2} \leq 0.4 \text{ (q=2の場合)}, \leq 0.15 \text{ (q=1の場合)}$$

$$R = H: \frac{R-(CH_2)_1}{(CH_2)_2} \leq 0.4 \text{ (q=2の場合)}, \leq 0.15 \text{ (q=1の場合)}$$

】の有機珪素化合物で変性された珪酸塩充填剤をベースとする低ダストで、良好な分散性の顆粒。

【請求項2】 顆粒がベースとして沈澱シリカを含有し、そして変性の後に顆粒が35～400m<sup>2</sup>/g、特に100～250m<sup>2</sup>/gの比表面積 (N<sub>2</sub>-BET)、35～350m<sup>2</sup>/g、特に100～250m<sup>2</sup>/gのCTAB表面積及び100～300ml/100g、特に150～250ml/100gのDBP値を有することを特徴とする、請求項1記載の顆粒。

【請求項3】 顆粒が広範囲の球状粒子を含有することを特徴とする、請求項1又は2記載の顆粒。

【請求項4】 次の工程：

a) 1～5のpHを有する珪酸塩充填剤の水懸濁液を製造、

b) 熱空気と共に流動層中にこの懸濁液及び式(I)の化合物1種以上をスプレー又はノズル噴射する、

c) 有機珪素化合物で変性され、所望の顆粒寸法を有する生じた湿っている顆粒を取り出す、

d) この顆粒を適宜異なる温度段階で乾燥させる、

e) 適宜、微細な部分を分離させ、そしてこれらを流動層に戻す、

f) 顆粒のpHを5.5～8.5、好適には6～7.5に調節する、より成ることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の顆粒を製造する方法。

【請求項5】 a)の方法は、次のようなものである：沈澱工程後に得られるフィルターケーキを液化させ、次いで硫酸を添加しそして剪断エネルギーを使用することによる濾過工程により、17～24%の固体含有率を有する珪酸塩充填剤の水懸濁液を製造する、請求項4記載の方法。

【請求項6】 b)の方法は次のとおりである：式

(I)の化合物1種以上を予め均一に分散した懸濁液を多成分ノズルを介して熱空気と共に形成された流動層にスプレー又はノズル噴射させる、請求項4又は5記載の方法。

\*R：付加的なH、

n：0、1又は2、

y：0～19、

z：1、

i：1、

x：2～8の数であり、その際、アルコキシ基の反応度は<sup>13</sup>C-NMR-分光器を用いて得られるシグナルの積分割合の形で与えられ、かつ以下の値を示す：

【化1】

【請求項7】 有機珪素化合物を充填剤に対して0～25重量%の量で懸濁液に添加する、請求項4から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 全重量に対して55～70重量%の水含有率を有する湿った顆粒を取り出す、請求項4記載の方法。

【請求項9】 沈澱シリカの懸濁液を使用する、請求項4から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 希硫酸でフィルターケーキを液化させることにより沈澱シリカを製造する際に生ずるフィルターケーキから懸濁液を得る、請求項4から7及び9のいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 請求項1から3までのいずれか1項記載の顆粒を含有する、加硫されたゴム混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機珪素化合物で変性された珪酸塩充填剤をベースとする低ダストで良好な分散性の顆粒、その製造及び使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化物の表面を有機珪素化合物で処理することは、この前処理により、酸化物充填剤と最も変化した化学組成の有機高分子との間の結合を改善させ、そのことにより高分子中の充填剤の強化特性を改良する目的のために知られている。この目的のために、例えば当該有機珪素化合物を有機溶媒中に溶解させ、次いで、この溶液で例えば粘土を処理することが可能である(米国特許第322767号、HUBER)。米国特許第3567680号明細書から、水中に懸濁したカオリンをメルカプトー及びアミノシランで変性することは知られている。しかしながら、この場合に、この有機珪素化合物は変性のために必要な量で水溶性であるが、この場合に充填剤の処理は溶液から行われる。

【0003】 米国特許第4151154号明細書は、表面が2つの型の有機珪素化合物で処理される酸化物珪酸

塩充填剤に関する。この酸化物粒子は、それらが水に対してより大きな親和性を有し、さらに一層容易に水系に分散できるように処理されている。

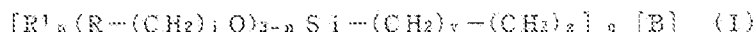
【0004】加硫処理可能なゴム混合物中でのイオンを含有する有機珪素化合物の使用は、米国特許第4076550号明細書から既知である。この化合物は、シリカと混合しても使用できるが、これらは熱的な前処理がされておらず、限られた貯蔵安定性を有するのみである。ヨーロッパ特許第0126871号明細書は、珪酸塩充填剤の表面を水不溶性の有機珪素化合物の水性エマルジョンで変性する方法を記載している。

【0005】米国特許第4141751号明細書は、全く溶媒の存在しない状態で実施される方法に関するが、実際の経験が示すように、ある種の有機珪素化合物に対しては実用的ではない。

【0006】ヨーロッパ特許第0442143号明細書(B1)は、最初に室温で高効率ミキサー中で、次いで高温で反応させるという二段階の製造方法において、溶媒及び水の不在下にシランを充填剤と共にホモジナイズする方法を記載している。

【0007】この方法により製造される生成物は、コープシル(Coupsil、登録商標)という名称で約3年間販売されてきた。これらが粉末の形で生成するときには、付加的な造粒工程により所望の低ダスト形に変換しなければならない。これを従前の技術により実施する場合には、満足度の低い分散性が期待されるだけである。

【0008】珪酸塩充填剤を有機シランで変性させることを記載しているその他の特許は、ヨーロッパ特許第0177674号(B1)である。この場合には、シリカを水中に懸濁させ、乳化剤を添加した水性シランエマル



【式中、

B: -SCN、-SH、-Cl、-NH<sub>2</sub> (q=1のとき) 又は -Sx- (q=2のとき) であり、硫黄を含むシランが好ましい、

R及びR<sup>1</sup>: 1~4個の原子を有するアルキル基であり、ここで、すべてのR及びR<sup>1</sup>基はそれぞれの場合同一又は異なる意味を有することができる、

R: 付加的なHであり、

n: 0、1又は2であり、

$$R = H: \frac{(CH_2)_1}{(CH_2)_x} \leq 0.4 \quad (q=2 \text{ の場合}), \leq 0.15 \quad (q=1 \text{ の場合})$$

$$R = H: \frac{R-(CH_2)_1}{(CH_2)_x} \leq 0.4 \quad (q=2 \text{ の場合}), \leq 0.15 \quad (q=1 \text{ の場合})$$

【0015】の珪酸塩充填剤をベースとする、低ダストで良好な分散性の顆粒を提供する。

【0016】この割合が小さいほど、反応を終了していないアルコキシ基は少なくなる。本発明によれば、実質

\*ジョンと混合し、次いで高温で乾燥する。この場合においても、低ダスト生成物を製造するためには付加的な造粒工程が行われねばならず、これは変性された物質の分散性を損なうことが知られている。

【0009】ヨーロッパ特許第0442143号及び同第0177674号に従って得られる生成物は、有機シランのアルコキシシリル基と使用された珪酸塩充填剤の表面上のシラノール基との反応の後で、この反応はアルコールを放出して行われるので、アルコキシ基の一部は未反応の表面上に残るという特徴を有する。

【0010】しかしながら、従前の技術により得られた生成物を貯蔵する間に、これらの基はさらに望ましくない態様で反応して、アルコールを放出する。押し出しの操作の間におけるようなゴム粒子の製造時の処理の間でも、アルコール放出は孔を形成させ、それゆえ、顆粒物のゴムの工業的特性を損なわしめる。

【0011】さらに、混合工程から始まり、混合物をさらに処理して、生成物を加硫するまでの全製造工程の間に、アルコールが生じ、そして大気中に放出されるが、これは作業環境衛生に関する今日の要求を最早満足しない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機珪素化合物で変性された沈澱珪酸塩充填剤をベースとする低ダストで、良好な分散性の顆粒を製造する方法である。使用される有機珪素化合物は、充填剤の表面のOH基と完全に反応すべきである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、沈澱により製造され、そして、一般式:

\*y: 0~19、殊に0~4であり、

z: 1であり、

i: 1であり、

x: 2~8の数であり、その際、アルコキシ基の反応の程度は<sup>13</sup>C-NMR一分光器を用いて得られるシグナルの積分の割合の形で与えられ、そして以下の値を示す:

【0014】

【化2】

40

\*

的に0の値が得られる(実施例4を参照)。qが2である化合物に対する $\leq 0.4$ の値は、従前の方法により知られている使用の形の場合では常に越えている。

【0017】この点において、両方の成分(充填剤及び

50

シラン)をゴム混合物に直接添加すること(インシトゥーの方法)及びヨーロッパ特許第0442143号(B1)と同第0177674号(B1)の方法により得られる生成物が言及されるかもしれない。

【0018】同じことは $q=1$ の化合物にもあてはまり、この場合、本発明に従えば値は $\leq 0.15$ 、好適には $\leq 0.1$ であることが判明している。

【0019】本発明は、ベースとしての沈殿シリカを含有し、変性の後に、顆粒は $35\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $100\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積( $\text{N}_2\cdot\text{BET}$ )、 $35\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $100\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ のCTAB表面積及び $100\sim 300\text{ml}/100\text{g}$ 、特に $150\sim 250\text{ml}/100\text{g}$ のDBP数値を有することを特徴とする顆粒をも提供する。

【0020】好適には、これは充分に球状の粒子を含む、従来の方法で知られているものよりも一層流動性の顆粒である。この容積密度は、 $180\sim 280\text{g}/\text{l}$ 、好適には $210\sim 230\text{g}/\text{l}$ の範囲である。

【0021】請求されている顆粒は、本発明により提供される方法により製造される。流動層スプレー顆粒の原理は、現実には従来技術の構成部分である(Chem. Ing. Techn. 62 (1990) 第822~834頁)。

【0022】しかしながら、沈殿充填剤の分野における使用及び特に有機珪素化合物と造粒の間に生ずる造粒されるべき充填剤との反応は、新規である。

【0023】本発明による顆粒の製造方法は、これが以下の工程よりなることにより特徴付けられる：

- 1~5のpHを有する珪酸塩充填剤の水性懸濁液の製造、
- この懸濁液及び式(I)の化合物1種以上を熱空気と共に形成された流動層ヘスプレー又はノズル噴射する、
- 所望の粒径の有機珪素化合物で変性された生じる湿った顆粒を取り出す、
- 適宜、異なる温度段階での顆粒の乾燥、
- 適宜、微細な部分を分離させ、それを流動層に戻す、
- 顆粒のpHを5、5~8.5、好適には6~7.5に調節する。

【0024】適宜、スクリーニング工程が続いて実施される。

【0025】ゴム産業で使用される珪酸塩充填剤は、一般には沈殿法により得られる。出発物質は、アルカリ珪酸塩溶液、好適にはソーダ水ガラス(soda water glass)であり、これから例えば酸の添加により非晶質のシリカが沈殿される。もし沈殿時に使用される酸が水ガラスと易溶性の沈殿物を形成しない金属塩の一部又は全部が置換されている場合には、珪酸カルシウム及び珪酸アルミニウムのような珪酸金属塩が得られ

る。沈殿により得られる懸濁液を、反応の間に生ずる塩が可能な限り広範囲に洗い流される充填剤プレス中に移す。こうして製造されたフィルターケーキは、有利に本発明の工程a)の方法において使用され：沈殿法及びその後の濾過工程の後に得られるフィルターケーキを、有利には15~30%の硫酸を添加し、剪断力を使用して液化させることにより、17~24%の固体含有率を有する珪酸塩充填剤の水性懸濁液であって、そのpHが1~5であるものを製造する。

【0026】この硫酸は、ポンプ可能かつスプレー可能な懸濁物を製造するのに充分な量で使用される。

【0027】固体/シラン懸濁液が多成分ノズルを介して流動層に供給されるように、有機珪素化合物を懸濁液中に混入することもできる。しかしながら、固体懸濁液及び有機珪素化合物を別個のノズルを通して、しかし同時に流動層中に計量供給することも同様に可能である。この化合物の量は、一般には0~25重量%、有利には5~12重量%である。使用されるべきシランの最大濃度は、文字どおり、使用される珪酸塩充填剤、特にシリカの比表面積に比例する。

【0028】流動層中の質量の増加は、顆粒の連続的な除去による静止操作により補償され、この際、顆粒は抽出空気の意図的な操作手段により排出パイプを介して所望の粒径から粒状物を吸出される。乾燥空気で乾燥室から抽出される微細なダストは分離され、そして固体の核として造粒工程に戻される。本発明により得られる構成の顆粒がシリカ充填剤及び有機珪素から製造される場合には、流動層の温度は、一般に、150~600℃、有利に250~400℃の注入温度の場合、40~55℃である。造粒工程から取り出される湿った顆粒を、一般には30~55℃で流動層ドライヤー中で所望の最終物の湿度まで乾燥させ、適宜、約150℃の最大生成物温度になるまで熱処理する。その後、例えばアンモニアにより、実用的に適切なpH、好ましくは7の中和点付近まで中和させる。

【0029】粒子表面における冷却温度限定の故に、導入空気の高温度にも拘わらず、流動層中での造粒の間にシランは損傷されない。流動層中の温度及びその後に取り出された湿った顆粒の水分含量は、実質的には達成可能な粒径を決定する。125~600 $\mu$ の間の可能な限り狭い粒子スペクトルを有する顆粒は、本発明により付加的な結合剤を使用することなく、有利に55~70重量%、特に63~67重量%の湿った顆粒の水分含有率で得られる。

【0030】造粒の工程から取り出された湿った顆粒は、さらに流動層乾燥機中で所望の最終生成物の湿分まで乾燥させ、そして場合により熱処理される。空気量(ノズル速度)に関して、この乾燥機は、一方では顆粒の破壊が起こらないようにし、他方では微細なダストが所望の低粒径から取り除かれるように設計されるべきであ

る。

【0031】本発明は、本発明によるシリカと有機珪素との間の反応生成物を加硫可能なゴム混合物中での使用を提供し、これは、混合物がゴム100部に対して5～150部、特に15～80部のこの生成物を含有することにより特徴づけられるものである。本発明による反応生成物は、捏和機又はローラーのいずれかの上で、ゴム工業において慣用の方法によりゴム混合物に添加される。

【0032】これらの混合物中において、ゴム100部に対して0～100部の量のカーボンブラックが付加的に存在してもよい。

【0033】充填剤の合計量は200部を越えるべきではない。

【0034】本発明の生成物は、DIN/ISO1629に記載されているように、すべての型のゴム中において使用でき、これは促進剤/イオウにより又過酸化物により架橋結合させることができる。この場合、善及する価値のあるものは、個々のポリマー又は天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンスチレンゴム、特に溶液重合方法により製造されるSBR、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン、プロピレン、非共役ジエンのターポリマーのような他のゴムと混合された形のエラストマー、天然及び合成の、油展の又はその他のものであろう。次の付加的なゴムも又引用したゴムとのゴム用混合物と考えることができる：カルボキシルゴム、エポキシドゴム、トランス-ポリペンタナマー、ハロゲン化ブチルゴム、3-クロロ-ブタジエンのゴム、エチレン/ビニルアセテート共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、天然ゴム及び変性天然ゴムの適当な化学的誘導体。慣用の更なる成分、例えば天然充填剤、可塑剤、安定剤、活性化剤、顔料、抗老化剤及び加工助剤も慣用の配量で既知である。 \*

実施例で使用した試験標準：

	単 位	標 準
引張り強度	MPa	DIN 53504
300%モジュール	MPa	DIN 53504
引裂き強度	N/mm	DIN 53507
ショア(Shore)A硬度	—	DIN 53505
DIN摩耗抵抗	mm <sup>3</sup>	DIN 53516
MTS	—	DIN 53513
ボールリバウンド	%	耐火石材設計書
破壊時の伸び	%	DIN 53504

以下の化学物質を実施例で使用する：

Si69 ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド (Degussa AG)  
 ブナ(Buna) VSL 5025 1HM スチレンブタジエンゴムをベースとする重合溶媒 (Bayer AG)  
 ブナ CB 11S ポリブタジエンゴム (Bayer AG)

\*【0035】本発明により得られる生成物は、タイヤ、コンベヤーベルト、シール、V-ベルト、ホース、靴底のようなあらゆるゴムの用途に使用され、この場合、それは特にモジュール、摩耗抵抗性及び損失角  $\tan \delta$  (60°C (4000周抵抗)) における著しい、特に良好なゴム工業的特性プロファイルにより区別される。

【0036】本発明の目的は、本発明により得られる生成物を使用して製造されるゴム混合物及び加硫物を提供する。本発明により製造される顆粒は、既知の技術から知られる生成物が有しない、通常のものにはない数多くの特性を有している。

【0037】・ 有機珪素化合物と珪酸塩表面の間の反応は完璧に進行するので、遊離のアルコキシ基は実質的に検出されない。このことにより高い貯蔵安定性及び改良されたゴム混合物への取込性 (incorporability) がもたらされる。

【0038】・ 顆粒は、低いダスト含量である。200メッシュ(74ミリ)以下の粒径のものが0.5～5重量%であり、明らかに既知の変性されていないシリカ顆粒(VN3/VN2粒状物)のそれよりも小さい。

【0039】・ この顆粒は流動性であり、その強度の故に、例えばバケットコンベヤー、振動管等を通じて移送でき、かつ容易に配量できる。

【0040】・ 高い嵩密度(180～280g/l)は安価な包装を可能とする。

【0041】・ 移送及び配量に必要な強度に加えて、この顆粒はゴム混合物への良好な取込に必要な容易な分散性を有する。

【0042】・ この顆粒は一般に構造的に損傷を受けず、造粒工程にもかかわらず、DBP値において実質的な減少を示さない。

【0043】

【実施例】

G)

ナフトレン(Naftolen) ZD 芳香可塑剤 (Chemetal)  
 ブルカノックス (Vulkanox) 4020 ベース上の染色性抗酸化剤 (Bayer AG)  
 プロテクター (Protector) G35 抗オゾンワックス (Fuller)  
 ブルカシット (Vulkacit) D ジフェニルグアニジン

(Bayer AG)

ブルカシットCZ   ベンゾチアゾルー2-シクロヘキ  
シルスルフェンアミド (Bayer AG)ウルトラシル (Ultrasil) 3370 GR   175 m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する沈澱シリカ (Degussa AG)ヨーロッパ特許第0442143号B1で得られた変性  
された生成物ウルトラシル3370及びSi69 (7.4%) から製  
造されたクーブシル (Coupsil) VP7108、開発生  
成物 (development product) (Degussa AG)ヨーロッパ特許第0177674号B1により得られた  
変性された生成物ウルトラシル及びSi69 (7.4%) から製造される  
開発生成物 (Degussa AG)VTM3/VTM4   本発明により得られる反応生成  
物、ウルトラシル3370フィルターケーキとSi69  
(7.4%) から製造された (Degussa AG)。【0044】A) VTM4を製造するための連続的方法  
適当な混合容器中において、激しく攪拌しつつ、室温でH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25%) 0.15 kgを添加しながら、ウル\*\*トラシルBV3370フィルターケーキ (78% H<sub>2</sub>O  
対22%固体) 120 kgを液化させる。Si692.112 kgを添加し、タンクの内容物を攪拌しなが  
ら室温でホモジナイズする。全混合時間は30分を越え  
ない。酸性の液化されたフィルターケーキ/Si69混  
合物のバッチが常に利用しうるように、上記の方法を他  
の混合容器内で繰り返す。酸性の液化されたフィルター  
ケーキ/Si69混合物を、約40℃で加熱されたスプ  
レー造粒機中へ連続的に注入する。約63%の水分含有  
率を有する固体顆粒がスプレー造粒機流動層内で生じ、  
300℃までの導入空気温度をもつ流動層乾燥機に連続  
的に移送させる。【0045】スプレー造粒機流動層から取り出された顆  
粒は、流動層乾燥機内で約140℃の最高生成物温度に  
することにより0~5%の水分含量まで乾燥させる。同  
時にこの顆粒をアンモニアにより5.5~8.5の間の  
pHで沈澱させる。【0046】流動層乾燥機の後で、VTM4生成物 (約  
74 kg/h) を最終生成物サイロ中に移送する。

【0047】

【表1】

分 析	VTM4	ウルトラシル 3370 GR
ウィックボルド DIN 53 584 による硫酸測定 [%]	1.74	-
N <sub>2</sub> 表面積 [m <sup>2</sup> /g] ISO 5794/1D	148	175
CTAB [m <sup>2</sup> /g]	155	155
DBP [ml/100g]	170	200

【0048】B) 反応の程度を測定する<sup>13</sup>C-NMR固  
体分光器を使用する。シランにより変性された生成物の  
試験分光器：ブルカー (Bruker) AM250 7ミリの回転  
機に対する固体アタッチメント

測定周波数：62.9 MHz

スピナー速度：約4 KHz

緩和の遅れ (Relaxation delay) : 3秒

90° パルスH-1 : 7.6 μs

接触時間 : 3.25 ms

この実施例は、ウルトラシル3370 GRとSi69と  
の反応生成物に対する図1に記載のスペクトルで説明さ  
れる。

【0049】シグナルの同定は、以下のとおりである。

【0050】

【表2】

シグナル	C - 原子	ppm
I	$\text{Si}-\overset{*}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_4$	10.4
II	$\text{Si}-\text{OCH}_2-\overset{*}{\text{CH}_3}$	16.1
III	$\text{Si}-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{S}_4$	21.2
IV	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}_2}-\text{S}_4$	40.1
V	$\text{Si}-\overset{*}{\text{OCH}_2}-\text{CH}_3$	57.3

### 個々のS 169シグナルの配分

【0051】この実施例において、シランの未反応のアルコキシ基に対する係数はシグナルI+Vの積分の割合から測定できる。実施例2において、この割合は具体的実施例において測定されている。

【0052】C) 混合時（インシトゥー）に放出されるエタノールの量によるシリカと有機シランとの間の反応の度合いの測定

$^{13}\text{C}$ -NMR固体分光器を用いるシリカ含有ゴム混合物中のシランのアルコキシ基の反応を測定することはできないので、他の試験法を使用することが必要である。

【0053】シリカを含有する混合物へインシトゥーでシランを添加すると、混合工程の間にアルコールの放出が起こる。このアルコールは、ゴム混合物から捏和機シャフト中へ、そしてさらに捏和機の抽出系へ逃れる。捏和機のシャフト上の測定管を用いて、シリカ/シラン反応から放出されるアルコールを定量的に測定することが可能である。これは、以下の測定及び機器パラメーターがセットされた炎イオン化検出器を使用することにより行われる。この測定は、VDI 3481第一部に従って実施される。

【0054】分析器：ラトフィッシュ (Ratfish) FID アナライザーRS53

測定範囲のセット：0-100 (0-1000) ppm C1

分析限度：測定範囲セットの0.1%

サンプリングプローブ：テフロンコア及び石英ウールフィルターを有する加熱した線

測定値のプロット：2チャンネルのセルボゴルフプロッター (servogor plotter) RG6

【0055】

【外1】

$$F = \frac{A - Z}{Z}$$

【0056】で示されるシランのエトキシ基の未反応部分の係数 (factor) は、理論的に可能なエタノールの放出量と実際に放出された量との間の割合から測定できる。

【0057】A=理論的に可能なエタノールの放出量

Z=実際に放出されたエタノールの量

F=未反応のエトキシ基の係数

D) ゴム混合物中の充填剤の分散の測定

分散は、フェデラル (Federal) により製作された装置、分散分析器EMD-4000-W7を用いる粗さ測定により決定される。

【0058】ゴム片 (20×2ミリ) から上記装置の製造者により提供される切断装置を使用して、2ミリの加硫物パネル (実施例3) を切り出し、装置の製造者により供給される保持装置内に取り付ける。加硫物の表面を、ダイヤモンド針で走査し、分散により生成された表面の粗さを測定する。この方法は分散についての定量的な記述を与え、装置はパラメータF<sup>2</sup>H (ここでFはピークの数を意味し、そしてHはその平均高さを意味する) を測定する。このパラメータが低ければ低いほど、加硫物試料中の充填剤の分散性は良い。

【0059】1. 本発明による化合物とヨーロッパ特許第0442143号B1及びヨーロッパ特許第0177674号B1によるインシトゥーのシラン添加及び変性前の生成物との間の比較

【0060】

【表3】



処 方	1	2	3	4
ブナ VSL 5025 1 RM	96	96	96	96
ブナ CB 118	30	30	30	30
ウルトラシル 3370 GR	80	-	-	-
顆粒としてのヨーロッパ特許 第0 177 674 号 B1により 変性された生成物	-	86.4	-	-
顆粒としてのヨーロッパ特許 第0 442 143 号 B1 により 変性された生成物	-	-	86.4	-
本発明による VTM4	-	-	-	84.0
Si 69	6.4	-	-	-
ZnO RS	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2
プロテクター G 35	1.0	1.0	1.0	1.0
ナフトレン ZD	15	15	15	15
ブルカノックス 4020	1.5	1.5	1.5	1.5
ブルカシット D	2	2	2	2
ブルカシット CZ	1.7	1.7	1.7	1.7
イオウ	1.4	1.4	1.4	1.4

【0061】

【表4】

加熱温度 : 165°C	1	2	3	4
F <sup>2</sup> H	38707	42438	61197	29240
引張り強度 MPa	13.3	15.9	14.9	15.6
300% モジュール MPa	9.8	10.1	10.5	10.7
破断時の伸び %	460	425	430	420
引裂き抵抗 N/mm	22	22	22	22
ボールリバウンド %	35.9	30.7	33.4	39.5
DIN 摩耗抵抗 mm <sup>3</sup>	83	74	76	58
ショア硬度	67	69	69	74
tan δ (60 °C)	0.133	0.142	0.130	0.104

【0062】2. 実施例1の混合物番号1に関する反応の程度の測定

実施例1による処方1において、シリカ充填剤及びSi 69を以下の混合方針に従って反応させ、これにより放出されるエタノールをC)項に記載されているように、炎イオン化検出器を用いて最初の混合段階の間に測定する。

【0063】実施例3による混合物番号1に対する混合

方針

第1段階:

混合装置: ウエルナー ウント フライデル (Werner und Pfeleiderer)、GKN 3.65リットル

フリクション: 1:1.11

RPM: 50

ダイ圧: 5.5バール

空時容積: 3.65 l

充填の度合：0.70

冷却剤温度：50℃

0' - 1' プナ VSL 5025 1HM、プナ  
CB 11S

1' - 3' 充填剤、Si69、ZnO、ステアリン  
酸、ナフトレンZD、ブルカノックス4020、プロテ  
クターG35

3' クリーニング

3' - 5' さらに混合

5' 回収

パッチ噴出温度：162℃

中間体貯蔵：24時間/室温

## 第2段階：

混合装置：ウエルナー ウント フライデル、GKN

3.65リットル

フリクション：1:1.11

RPM：30

ダイ圧：5.5バール

空時容積：3.65 l

充填の度合：0.68

冷却剤温度：80℃

0' - 1.5' パッチ第1段階、促進剤、イオウ

1.5' 回収

パッチ噴出温度：106℃

中間体貯蔵：—

各捏和機工程の後で、以下のようにパッチを回転機上で  
処理した：

\*左方に3回、右方に3回切断

3回狭く、3回広く回転

シート 回収。

【0064】結果：

理論的に放出されるエタノール量：42.5g

これらの混合条件下で放出された実際のエタノール量：

15.25g

【0065】

【外2】

$$F = \frac{42.5 - 15.25}{15.25} = 1.8$$

【0066】従って、上述の条件下においてトリエトキシ  
シリル基の3個のエトキシ基のうちの1.8は反応し  
ていなかった。

【0067】3.  $^{13}\text{C}$ -NMR固体分光法を用いる、ヨ  
ーロッパ特許第0442143号B1、ヨーロッパ特許  
第0177674号B1による種々の製法の生成物及び  
本発明によるVTM4生成物の反応の程度（＝未反応エ  
トキシ基）の測定

a) ヨーロッパ特許第0442143号B1による生成  
物を図2に示す。

【0068】b) ヨーロッパ特許第0177674号B  
1による生成物を図3に示す。

【0069】c) 本発明の方法によるVTM4生成物を  
図4に示す。

【0070】

\* 【表5】

	インストラ、 例1による	ヨーロッパ特許 第0442143号 B1、 2a)による	ヨーロッパ特許 第0177674号 B1、 2b)による	VTM4、 2c)による
未反応のエ トキシ基に 関する係数	1.80	1.90	1.16	0.35

【0071】4.  $^{13}\text{C}$ -NMR固体分光法を用いる種々  
のシラン変性生成物の貯蔵安定性

シランで変性された生成物の貯蔵の間の係数Fの進行  
は、以下の図5から理解できる。

【0072】ヨーロッパ特許第0177674号B1及  
び/又はヨーロッパ特許第0442143号B1による  
生成物は、貯蔵の間にアルコール（エタノール）を失う  
のに対して、本発明による生成物の“VTM3”はアル  
コキシ基が存在しない故に完全に安定している。この場  
合、VTM4に対比して、約150℃の生成物温度がセ  
ットされている。

【0073】図5は、 $^{13}\text{C}$ -固体-NMR一分光法によ

る、貯蔵後の試料の強度比を示す図である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ウルトラシル3370GRとSi69との反応  
生成物の分光スペクトル。

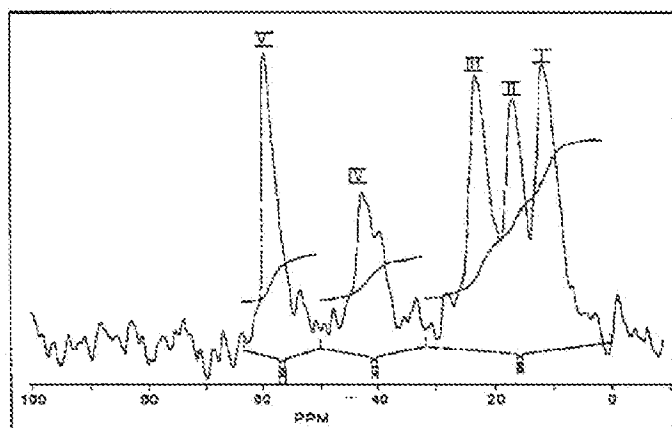
【図2】ヨーロッパ特許第0442143号B1による  
生成物の分光スペクトル。

【図3】ヨーロッパ特許第0177674号B1による  
生成物の分光スペクトル。

【図4】本発明によるVTM4生成物の分光スペク  
トル。

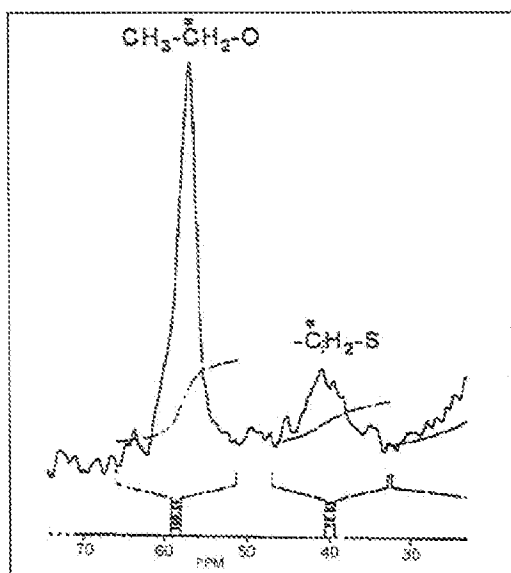
【図5】 $^{13}\text{C}$ -固体-NMR一分光法による貯蔵後の試  
料の強度比を示す図。

【図1】



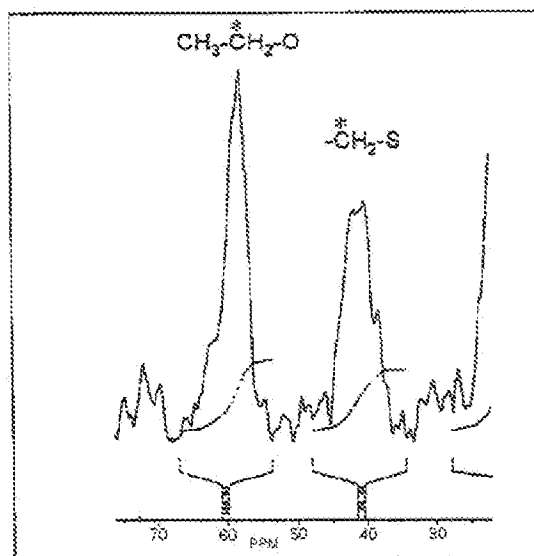
Si 69-変性された珪酸の  $^{13}\text{C}$ -NMR-  
スペクトル

【図2】



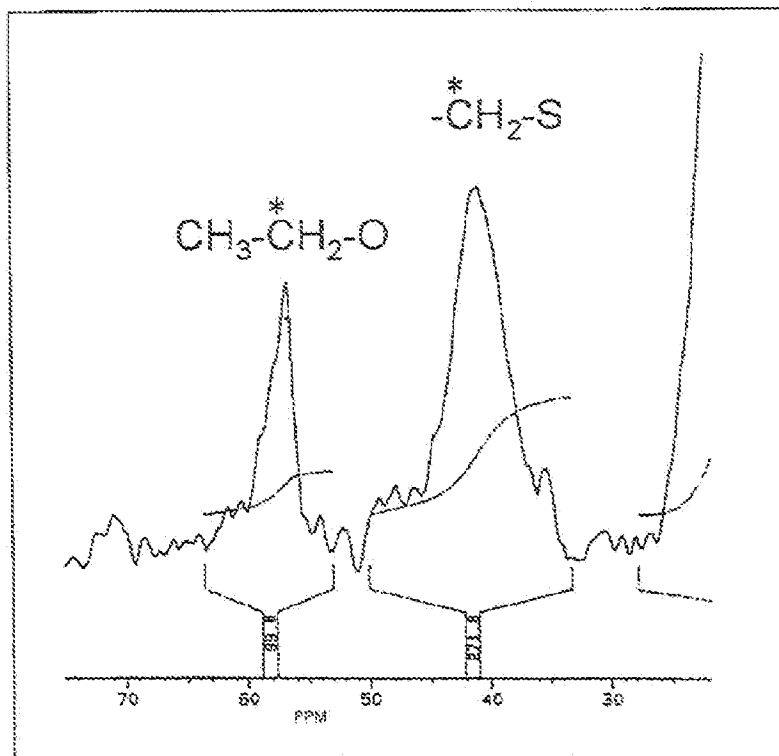
$$\frac{\int \text{CH}_3\text{-}\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}}{\int \text{-}\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{-S}} = 1.90$$

【図3】



$$\frac{\int \text{CH}_3\text{-}\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}}{\int \text{-}\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{-S}} = 1.16$$

【図4】

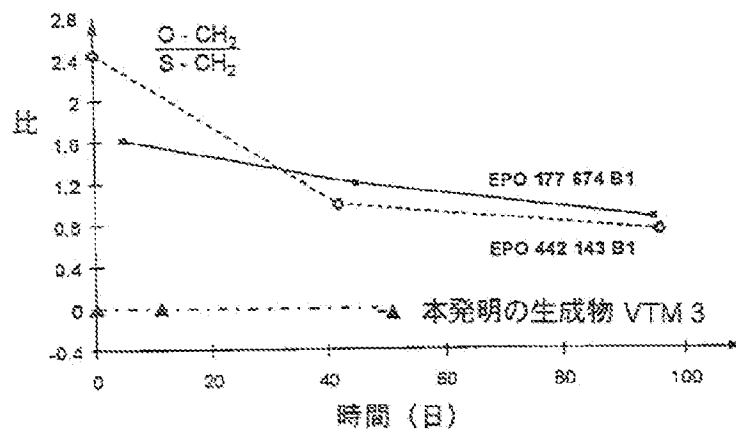


$$\frac{\int \text{CH}_3-\overset{*}{\text{CH}_2}-\text{O}}{\int \overset{*}{\text{CH}_2}-\text{S}} = 0.35$$

【図5】

$^{13}\text{C}$ -固体-NMR-スペクトル

貯蔵後の試料の強度比



フロントページの続き

(72)発明者 アラン パークハウス  
ドイツ連邦共和国 ヴェッセリング エル  
レンヴェーク 10

(72)発明者 クルト アイヒェナウアー  
ドイツ連邦共和国 パート ブーデノーザ  
ールミュンスター ポツダマー シェトラ  
ーセ 1